(19)日本国特許庁（JP）　(12)**公開特許公報**（A）　(11)特許出願公開番号

特開平7−2745

(43)公開日　平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl.^{6}	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C07C 229/76		7537−4H		
227/18				

審査請求　未請求　請求項の数4　FD　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平5−54600

(22)出願日　平成5年(1993)2月22日

(71)出願人　000003953
日東化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目5番1号
(72)発明者　佐藤　高潮
広島県大竹市御幸町20番1号　日東化学工業株式会社内
(72)発明者　菅原　利光
広島県大竹市御幸町20番1号　日東化学工業株式会社内
(72)発明者　坂井　春夫
広島県大竹市御幸町20番1号　日東化学工業株式会社内

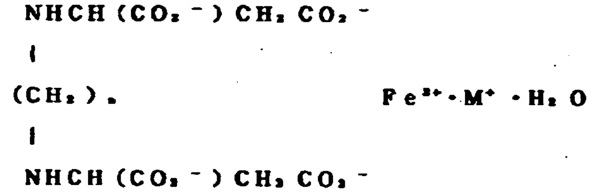
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　アルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸第二鉄錯塩及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】　生分解性に優れていると共に、カラー写真焼き付けの際の酸化剤等として使用することができる新規な鉄キレート化合物を提供すること。

【構成】　式



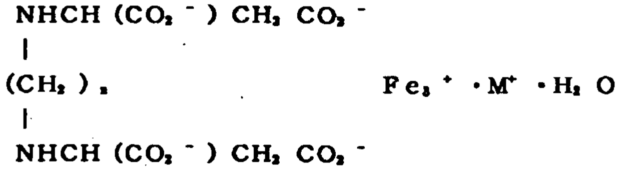
$$\begin{array}{l} NHCH(CO_2^-)CH_2CO_2^- \\ | \\ (CH_2)_n \\ | \\ NHCH(CO_2^-)CH_2CO_2^- \end{array} \qquad Fe^{3+}\cdot M^+\cdot H_2O$$

（M^+はK^+、Na^+またはNH_4を表し、nは2〜3を表す。）

で示されるアルキレジアミン−N，N’−ジコハク酸第二鉄錯塩。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式



$$\begin{array}{l} \mathrm{NHCH\,(CO_2{}^-)\,CH_2\,CO_2{}^-} \\ | \\ \mathrm{(CH_2)_n} \qquad\qquad \mathrm{Fe_3{}^+ \cdot M^+ \cdot H_2O} \\ | \\ \mathrm{NHCH\,(CO_2{}^-)\,CH_2\,CO_2{}^-} \end{array}$$

（M^+ はK^+，Na^+ または$NH_4{}^+$ を表し、nは2～3を表す。）で示されるアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩。

【請求項2】炭素数2～3のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸を〔A〕アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物および〔B〕第一鉄塩と水性媒体中で反応して対応するアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第一鉄アンモニウム塩またはアルカリ金属塩を生成せしめ、ついでこれを酸化することを特徴とする請求項1記載のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩の製造方法。

【請求項3】炭素数2～3のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸を〔A〕アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物および〔B〕金属鉄と水性媒体中で混合し、ついでこれを酸化することを特徴とする請求項1記載のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩の製造方法

【請求項4】炭素数2～3のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸を〔A〕アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物および〔B〕第二鉄塩と水性媒体中で反応させることを特徴とする請求項1記載のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は写真処理剤として使用することができる新規なアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術およびその問題点】従来から、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）第二鉄錯塩、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）第二鉄錯塩、プロパンジアミン四酢酸（PDTA）第二鉄錯塩などの鉄キレート化合物は、カラー写真焼き付けの際の酸化剤として用いられることが知られており、最近では、β－アラニン－N，N’－二酢酸およびその類似化合物も用いられることが報告されている（特開平03－186841号公報）。しかし、従来使用されている鉄キレート化合物は、優れた性能を有しているものの微生物による分解が起こりにくい化合物であるため、環境保護の立場からはその使用には問題があった。また、β－アラニン－N，N’－二酢酸およびその類似化合物は生分解性があるもののキレート力が弱く、従来生分解されると言われているニトリロ三酢酸（NTA）と同じ程度のキレート化合物である。

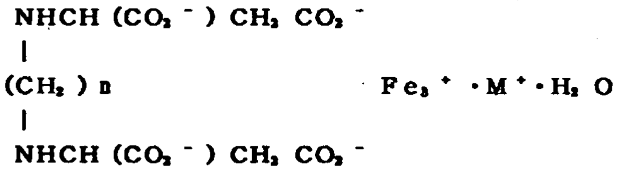
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、環境保護を考慮した生分解性に優れているとともにカラー写真焼き付けの際の酸化剤等として使用することができる新規な鉄キレート化合物およびその製造法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の一つは、

式



$$\begin{array}{l} \mathrm{NHCH\,(CO_2{}^-)\,CH_2\,CO_2{}^-} \\ | \\ \mathrm{(CH_2)\,n} \qquad\qquad \mathrm{Fe_3{}^+ \cdot M^+ \cdot H_2O} \\ | \\ \mathrm{NHCH\,(CO_2{}^-)\,CH_2\,CO_2{}^-} \end{array}$$

（M^+ はK^+，Na^+ または$NH_4{}^+$ を表し、nは2～3を表す。）で示されるアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩に関する。

【0005】本発明の他の一つは、炭素数2～3のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸を〔A〕アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物および〔B〕第一鉄塩と水性媒体中で反応して対応するアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第一鉄アンモニウム塩またはアルカリ金属塩を生成せしめ、ついでこれを酸化することを特徴とする請求項1記載のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩の製造方法に関する。

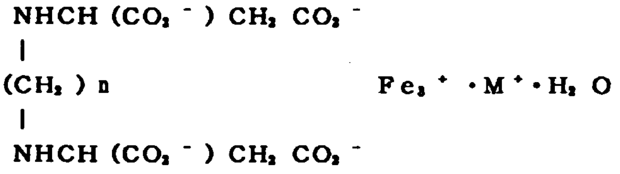
【0006】本発明の他の一つは、炭素数2～3のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸を〔A〕アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物および〔B〕金属鉄と水性媒体中で混合し、ついでこれを酸化することを特徴とする請求項1記載のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩の製造方法に関する。

【0007】本発明の他の一つは、炭素数2～3のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸を〔A〕アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物および〔B〕第二鉄塩と水性媒体中で反応させることを特徴とする請求項1記載のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄

錯塩の製造方法に関する。

【0008】以下、詳細に本発明を説明する。本発明のアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸第二鉄錯塩は下記式で示される構造を有する。式中、M⁺はナトリウム、カリウムまたはアンモニウムのいずれかのイオンを表し、これらの塩を形成している事を示す。また、窒素原子をつなぐアルキル基の長さは、2～3個のメチレンからなる事を示す。また、本化合物は、一分子の結晶水を有する。

式



$$\begin{array}{ll} NHCH(CO_2^-)CH_2CO_2^- & \\ | & \\ (CH_2)n & \qquad Fe^{3+}\cdot M^+\cdot H_2O \\ | & \\ NHCH(CO_2^-)CH_2CO_2^- & \end{array}$$

（M^+ はK^+，Na^+ またはNH_4^+ を表し、nは2～3を表す。）

【0009】本発明の化合物は、次のようにして製造することができる。まず、炭素数2～3のアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸に、アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物と第一鉄塩とを反応させて対応するアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸第一鉄アンモニウム塩またはアルカリ金属塩を製造する。この反応は水性媒体中で、温度5～45℃、好ましくは25～35℃の範囲で行われる。アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物の使用量は、アルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸に対して1～6当量、好ましくは1．5～4．5当量の範囲で適宜選択すればよい。また、第一鉄塩の使用量は、アルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸に対して0．5～1．5当量、好ましくは0．8～1当量の範囲で適宜選択すればよい。

【0010】本反応に用いるアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸は、公知の方法で合成する事が出来る。例えば、エチレンジアミンまたはプロピレンジアミンにマレイン酸、あるいは無水マレイン酸とアルカリ金属水酸化物を作用させ加熱反応する事により合成する事が出来る（Zhurnal Obshchei Khimii 49(3)659−663）。第一鉄塩としては、硫酸第一鉄、塩化第一鉄等が用いられる。好ましくは腐食性の問題から硫酸第一鉄を用いるのがよい。アルカリ金属水酸化物としては、ナトリウム、カリウム等の水酸化物用いるのがよい。

【0011】次いで、得られたアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸第一鉄アンモニウム塩またはアルカリ金属塩は酸化して対応する第二鉄塩にする。この酸化反応は前記第一鉄錯塩生成水溶液をそのまま用い、これに分子状酸素、過酸化物等の酸化剤を作用させることにより行うことができる。分子状酸素としては、空気、酸素富化空気、酸素等が挙げられるが、経済性の見地から通常空気が好んで用いられる。空気の使用量は、前記第一鉄塩に対して理論量の10～30倍程度が適量である。過酸化物としては、過硫酸のアンモニウム、ナトリウム、カリウム等、過硫酸塩を用いるのがよく、その使用量は前記第一鉄錯塩に対して0．9～2．0当量、好ましくは1．0～1．5当量の範囲で適宜選択すればよい。また、この酸化反応は反応液のPHが酸性側からアルカリ側まで任意のPH領域で行うことができるが、PH5～10、好ましくはPH6～8の範囲で行うのがよい。PH調整剤としては硫酸を用いるのがよい。温度は10～90℃、好ましくは20～50℃の範囲で行うのがよい。

【0012】また、本発明の化合物は、前記反応において第一鉄塩の代わりに金属鉄または第二鉄塩を用いても製造することができる。金属鉄を用いる場合は、水性媒体中で炭素数2～3のアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸とアンモニアまたはアルカリ金属水酸化物とを混合し、更にこれに金属鉄を添加する。この場合、鉄成分は主として液中に分散している。次いで、この溶液に分子状酸素、過酸化物等の酸化剤を作用させて鉄成分を酸化溶解することによって、アルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸第二鉄錯塩を製造する。また、第二鉄塩を用いる場合は、水性媒体中で炭素数2～3のアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸とアンモニアまたはアルカリ金属水酸化物と第二鉄塩とを反応させることによりアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸第二鉄錯塩を製造する。アンモニアまたはアルカリ金属水酸化物、金属鉄および第二鉄塩の使用量、反応温度、PH、酸化等の反応条件は上述の範囲内で適宜選択し行うことができる。

【0013】本発明においては、反応終了後、反応液のPH値を4．0～6．5、好ましくは5．5～6．2の範囲に調整する。これによって反応液中に副生する副生物濃度が増加し、反応液からの目的とする生成物結晶の晶析を容易にすることができる。この反応液はその液量が反応に使用したアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸の3～5倍重量となるまで濃縮し、冷却する。析出したアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸第二鉄錯塩の結晶は遠心分離機等によって母液と分離したのち、水洗して結晶に付着している副生物を洗浄し、乾燥することにより、目的生成物を得ることができる。かくして得られたアルキレンジアミン−N，N’−ジコハク酸第二鉄錯塩は、380～400の分子量を有し、微生物で分解することができる。

【0014】

【実施例】以下に実施例を挙げて説明する

実施例　１

撹拌機、温度計および原料投入口を有する1リットル円筒形フラスコに１，３－プロパンジアミンジコハク酸（ＰＤＤＳ）１５３．０ｇ、水３９０．０ｇおよび１５％アンモニア水２２７．１ｇを仕込み、室温で撹拌混合し溶解した。次に硫酸第一鉄・７水和物（純度９９．５％）１３２．７ｇを加えて加温溶解した後、常温まで冷却し安水でｐＨ値を７．０に調整した。この反応液に室温で、撹拌下約６０分を要して過硫酸アンモニウム５７．０５ｇ（０．２５ｍｏｌ）を添加し酸化反応を終了した。その後、硫酸でＰＨ６．０に調整したのち減圧して反応液量が６５０ｇになるまで濃縮した。次いで液温を２０゜Ｃまで冷却して第二鉄錯体アンモニウム塩を析出させた。析出した結晶を遠心分離機で分離し、少量の水で洗浄したのち温度４０゜Ｃで3時間３０分乾燥した。得られた１，３－プロパンジアミンジコハク酸第二鉄錯体アンモニウム塩は黄色の結晶性粉末で、その収量は１５３．５ｇ、収率８１．９％（硫酸第一鉄に対して）であった。また、この結晶の元素分析値、赤外線吸収スペクトル並びにアンモニア量の測定の結果を下記に示す。

１．元素分析値（％）

	Ｃ	Ｎ	Ｈ	Ｆｅ
測定値	３３．００７	１０．７００	５．０９５	１４．１０
計算値	３３．５２１	１０．６６１	５．１１５	１４．１６

２．赤外線吸収スペクトル　図1

図1の１６００～１７００ｃｍ$^{-1}$、３２００ｃｍ$^{-1}$および３５００ｃｍ$^{-1}$付近のスペクトルは、それぞれカルボニル由来、アンモニア由来および水由来の吸収を示す。

３．アンモニア量

４．３７％（理論値４．３２％）（JIS K8960 ケルダール蒸留法）

７６．０％（理論値７６．６％）（Zn-XOによるキレート滴定）

これら元素分析値、赤外線吸収スペクトルおよびアンモニア量測定の結果は、ＰＤＤＳ鉄アンモニウム塩一水和物の組成式$C_{11}H_{20}N_3O_9$Ｆｅより得られる理論値に分析誤差の範囲の中で一致しており、得られた化合物が本件化合物であることを確認した。また、本化合物の１０％水溶液は、ＰＨ５．１を示した。

【００１５】実施例　２

撹拌機、空気吹き込みボールフィルター、温度計および原料投入口を有する1リットル円筒形フラスコに１，３－プロパンジアミンジコハク酸１５３．０ｇ、水３９０．０ｇおよび５０％ＮａＯＨ水溶液６０．０ｇを仕込み、室温で撹拌混合し溶解した。次に鉄粉（純度９９．５％）２５．８ｇを加えた後、この溶液に空気を室温にて吹き込みながら鉄粉を酸化可溶化した。未反応の鉄粉を沪別し沪液のＰＨを６．０に調整し、減圧して反応液量が７５０ｇになるまで濃縮した。次いで、液温を２０゜Ｃまで冷却して第二鉄錯体ナトリウム塩を析出させた。析出した結晶を遠心分離機で分離し、少量の水で洗浄した後温度４０゜Ｃで3時間３０分乾燥した。得られた１，３－プロパンジアミンジコハク酸第二鉄錯体ナトリウム塩は黄色の結晶性粉末で、その収量は１３０．８ｇ、収率７１．２％（鉄粉に対して）であった。また、この結晶の元素分析値並びに赤外線吸収スペクトル並びにナトリウム量の測定の結果を下記に示す。

１．元素分析値（％）

	Ｃ	Ｎ	Ｈ	Ｆｅ
測定値	３３．１２８	６．９７１	３．９１１	１３．８０
計算値	３３．１０４	７．０１９	４．０４１	１３．９９

２．赤外線吸収スペクトル　図2

図2の１６００～１７００ｃｍ$^{-1}$および３５００ｃｍ$^{-1}$付近のスペクトルは、それぞれカルボニル由来および水由来の吸収を示す。

３．ナトリウム量

５．８％（理論値５．７６％）（原子吸光分析）

７５．２％（理論値７５．７％）（Zn-XOによるキレート滴定）

これら元素分析値、赤外線吸収スペクトルおよびアンモニア量測定の結果は、ＰＤＤＳ鉄ナトリウム塩一水和物の組成式$C_{11}H_{16}N_2O_9$ＦｅＮａより得られる理論値に分析誤差の範囲の中で一致しており、得られた化合物が本件化合物であることを確認した。また、本化合物の１０％水溶液は、ＰＨ５．５を示した。

【００１６】実施例　３

撹拌機、温度計、空気吹き込みボールフィルターおよび原料投入口を有する1リットル円筒形フラスコにエチレンジアミン－Ｎ，Ｎ'－ジコハク酸（ＥＤＤＳ）１４６．０ｇ、水３７０．０ｇおよび１５％アンモニア水２２７．１ｇを仕込み、室温で撹拌混合し溶解した。次に硫酸第一鉄・７水和物（純度９９．５％）１３２．７ｇを加えて加温溶解した後、常温まで冷却し安水でｐＨ値を７．０に調整した。この反応液に４０℃で、空気を７リットル／分の割合で吹き込みながら約２０時間酸化反応を行った。その後、硫酸でＰＨ６．０に調整し減圧して反応液量が５６０ｇになるまで濃縮した。次いで、液温を２０゜Ｃまで冷却して第二鉄錯体アンモニウム塩を析出させた。析出した結晶を遠心分離機で分離し、少量の水で洗浄した後温度４０゜Ｃで３時間３０分乾燥した。得られたエチレンジアミン－Ｎ，Ｎ'－ジコハク酸第二鉄錯体アンモニウム塩は黄色の結晶性粉末で、その収量は１３８．４ｇ、収率７６．６％（硫酸第一鉄に対

して）であった。また、この結晶の元素分析値、赤外線吸収スペクトル並びにアンモニア量の測定の結果を下記に示す。

1．元素分析値（％）

	C	N	H	Fe
測定値	31．601．	11．041	4．802	14．50
計算値	31．597	11．054	4．773	14．69

2．赤外線吸収スペクトル　図3

図3の1600～1700cm^{-1}および3500cm^{-1}付近のスペクトルは、それぞれカルボニル由来および水由来の吸収を示す。

3．アンモニア量

4．50％（理論値4．47％）（JIS K8960 ケルダール蒸留法）

75．6％（理論値75．83％）（Zn-XOによるキレート滴定）

これら元素分析値、赤外線吸収スペクトルおよびアンモニア量測定の結果は、EDDS鉄アンモニウム塩一水和物の組成式$C_{10}H_{18}N_3O_9Fe$より得られる理論値に分析誤差の範囲の中で一致しており、得られた化合物が本件化合物であることを確認した。また、本化合物の10％水溶液は、PH4．7を示した。

【0017】実施例　4

撹拌機、温度計および原料投入口を有する1リットル円筒形フラスコにエチレンジアミン－N，N'－ジコハク酸160．6gおよび水370．0g仕込み、撹拌氷零下NaOH水溶液176．0gを滴下溶解した。この液に、塩化第二鉄四水和物99．4gを水200gに溶解したものを撹拌氷零下滴下し、その後、二時間室温で撹拌、反応を行った。反応終了後、この液を6N塩酸でPH6．0に調整したのち液量が650gになるまで濃縮した。次いで、液温を15゜Cまで冷却一昼夜静置して結晶を析出させた。析出した結晶を遠心分離機で分離し、少量の水で洗浄した後温度40゜Cで3時間30分乾燥した。得られたエチレンジアミン－N，N'－ジコハク酸第二鉄錯体ナトリウム塩は黄色の結晶性粉末で、その収量は78．3g、収率38．4％（塩化第二鉄に対して）であった。また、この結晶の元素分析値並びに赤外線吸収スペクトル並びにナトリウム量の測定の結果を下記に示す。

1．元素分析値（％）

	C	N	H	Fe
測定値	31．301	7．223	3．700	14．60
計算値	31．191	7．275	3．664	14．50

2．赤外線吸収スペクトル　図4

図4の1600～1700cm^{-1}および3500cm^{-1}付近のスペクトルは、それぞれカルボニル由来および水由来の吸収を示す。

3．ナトリウム量

6．12％（理論値5．97％）（原子吸光分析）

75．2％（理論値75．7％）（Zn-XOによるキレート滴定）

これら元素分析値、赤外線吸収スペクトルおよびナトリウム量の測定結果は、EDDS鉄ナトリウム塩一水和物の組成式$C_{10}H_{14}N_2O_9FeNa$より得られる理論値に分析誤差の範囲の中で一致しており、得られた化合物が本件化合物であることを確認した。また、本化合物の10％水溶液は、PH4．9を示した。

【0018】実施例　5

実施例1で得られた1，3－プロパンジアミンジコハク酸第二鉄錯体アンモニウム塩（PDDS・Fe塩）8mmol、栄養源として$CaCl_2$ 8mmol、KH_2PO_4 0．25gおよび肉エキス2．5gを含む液を水で10リットルに希釈した。この液をPH7．0～7．2の範囲に保ちながら活性汚泥処理装置（MLSS：2500～3000ppm、温度：20℃）に10リットル／日で連続フィードした。活性汚泥は川崎市汚水処理場の汚泥を用いた。処理液の液体クロマトグラフィー（HPLC）分析とTOC分析を行った。また、実施例3で得られたエチレンジアミン－N，N'－ジコハク酸第二鉄錯体アンモニウム塩（EDDS・Fe塩）についても同様な方法で活性汚泥処理を行った。これらの結果を下記に示す。HPLC値には被検物質の分解率を、TOCには処理水のTOC値をそれぞれ示した。なお、比較のために従来公知のキレート化合物（EDTA・Fe塩、NTA・Fe塩）について、上記に準じて活性汚泥処理した結果も示した。処理前液のTOC値は、PDDS・Fe＝140ppm、EDDS・Fe＝100ppm、EDTA・Fe＝100ppm、NTA・Fe＝90ppmであった。

	5日後		10日後		20日後	
キレート化合物（塩）	HPLC（％）	TOC（ppm）	HPLC（％）	TOC（ppm）	HPLC（％）	TOC（ppm）
PDDS・Fe	25	90	50	80	75	70
EDDS・Fe	20	95	40	80	70	75
EDTA・Fe	10	95	10	95	10	95
NTA・Fe	25	70	30	75	50	65

【0019】
【発明の効果】本発明の化合物は、従来生分解性があると言われているニトリロ酢酸（ＮＴＡ）キレート力が強く（キレート定数；１９～２１）、且つ微生物による分解能も高い。したがって、本発明の化合物はカラー写真焼付のの酸化剤等として使用することができ、また環境保護の立場からはキレート化合物の蓄積の恐れが無く好ましい。

【図面の簡単な説明】

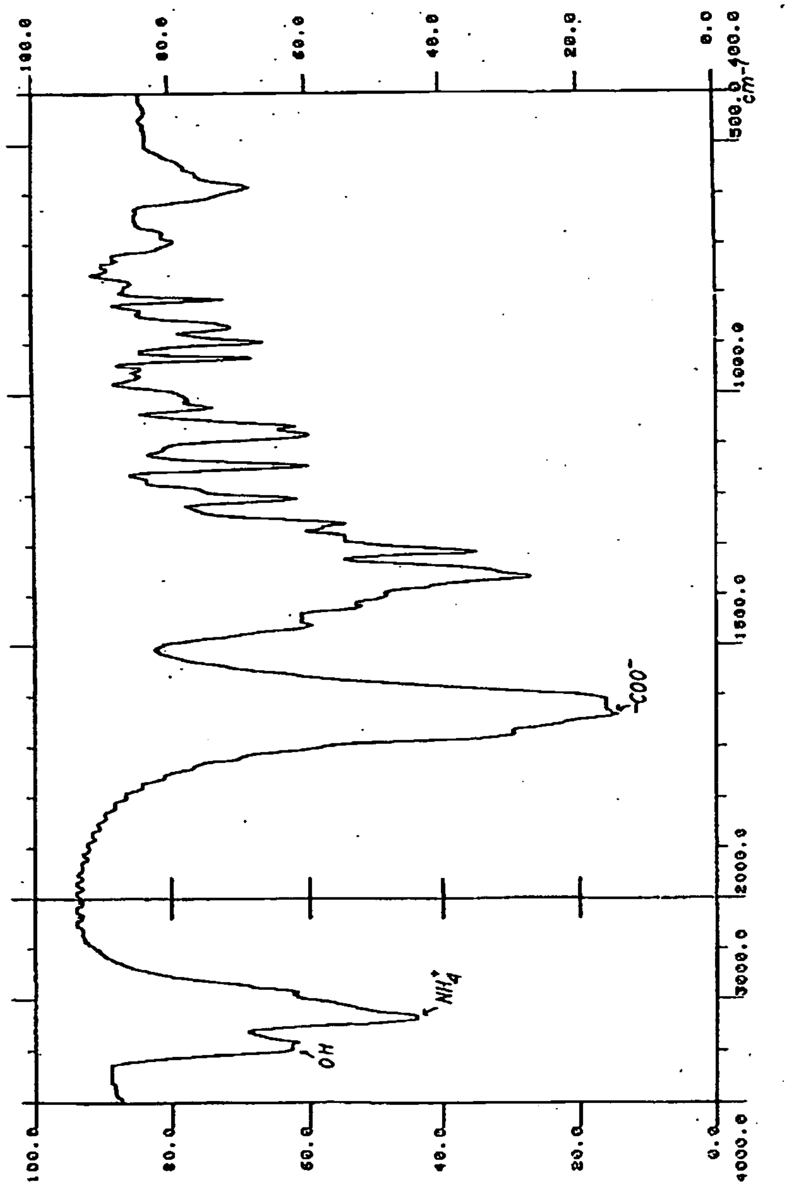
【図１】実施例１で合成した１，３－プロパンジアミンジコハク酸第二鉄錯体アンモニウム塩のＫＢｒ錠剤法によるＩＲスペクトルである。

【図２】実施例２で合成した１，３－プロパンジアミンジコハク酸第二鉄錯体ナトリウム塩のＫＢｒ錠剤法によるＩＲスペクトルである。

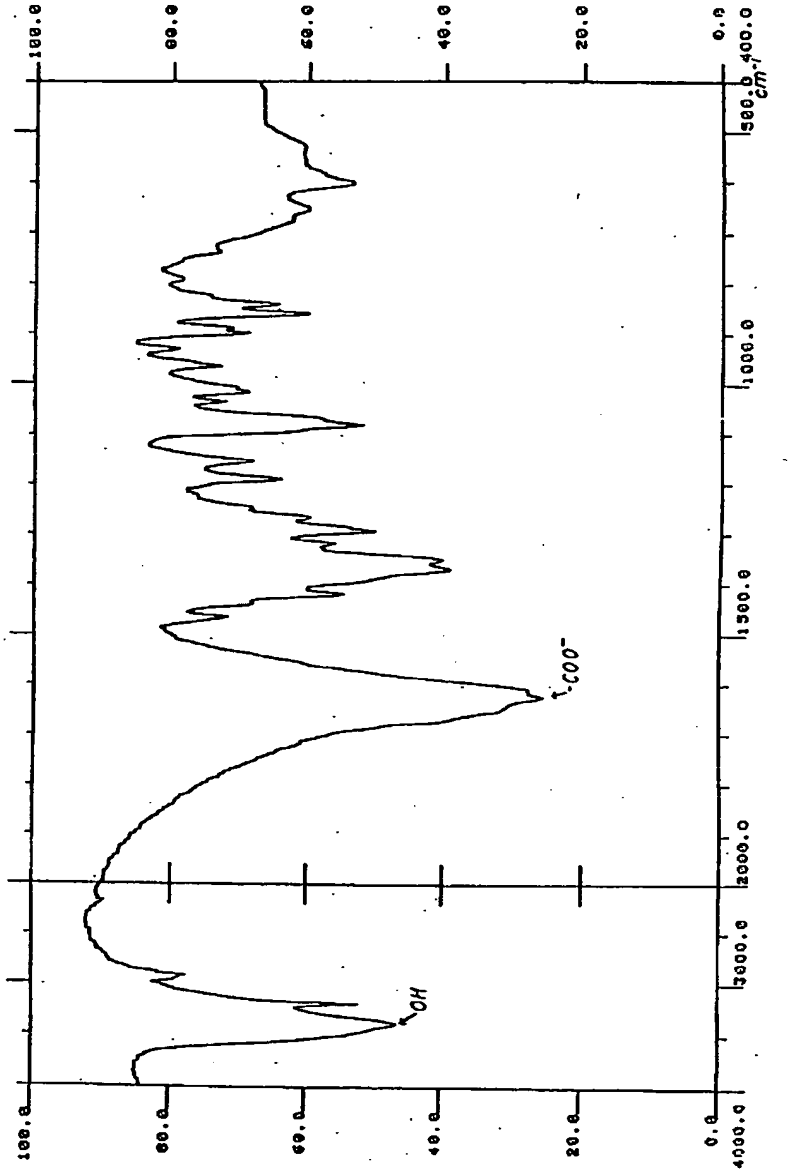
【図３】実施例３で合成したエチレンジアミン－Ｎ，Ｎ’－ジコハク酸第二鉄錯体アンモニウム塩のＫＢｒ錠剤法によるＩＲスペクトルである。

【図４】実施例４で合成したエチレンジアミン－Ｎ，Ｎ’－ジコハク酸第二鉄錯体ナトリウム塩のＫＢｒ錠剤法によるＩＲスペクトルである。

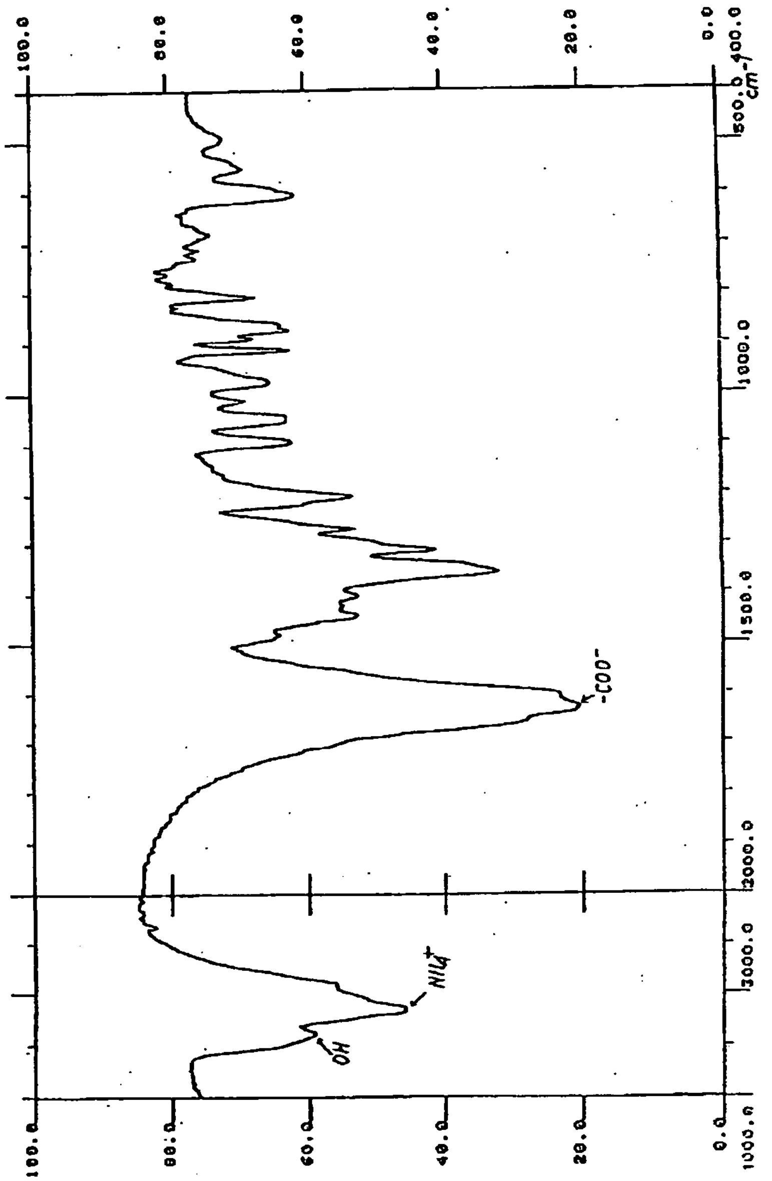
【図１】



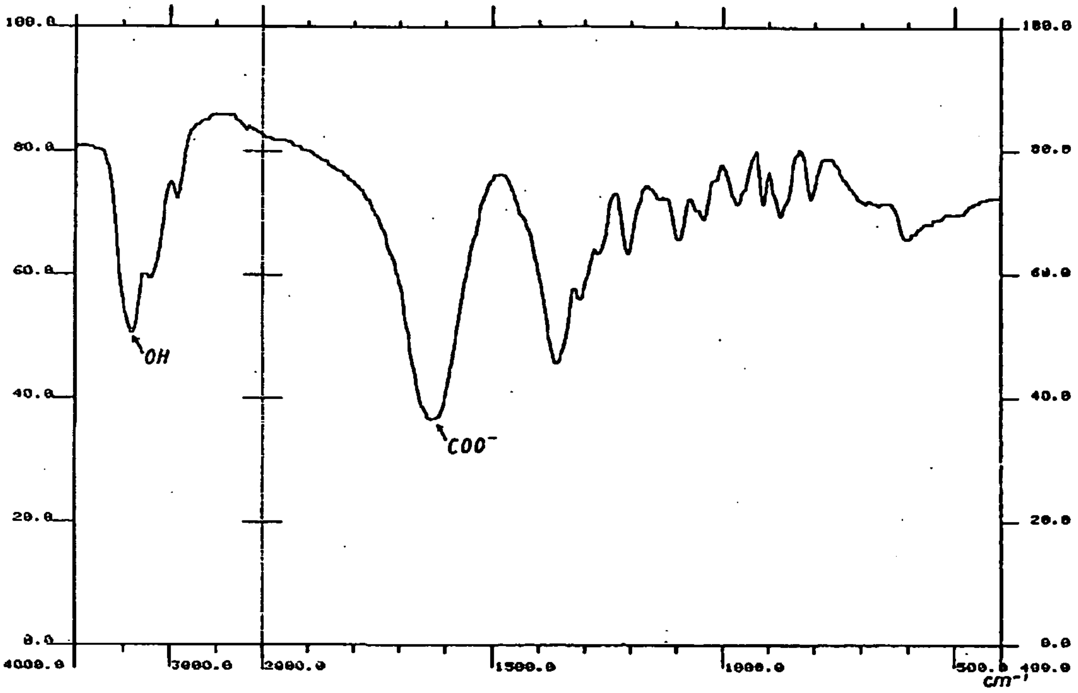
【図2】


100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
4000.0
3000.0
2000.0
1500.0
1000.0
500.0
400.0
cm-1
OH
COO-

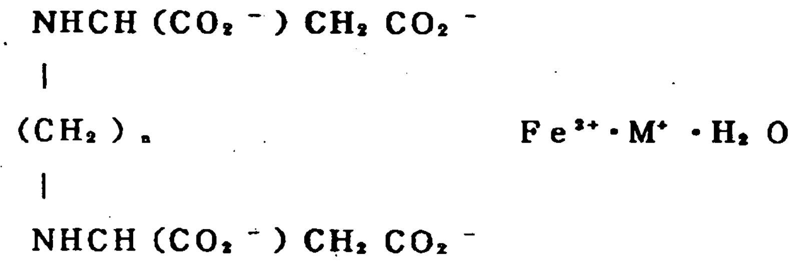
【図3】


100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
400.0
cm-1
500.0
1000.0
1500.0
2000.0
3000.0
1000.0
-COO-
NH4+
OH

【図4】



【手続補正書】
【提出日】平成6年3月22日
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】請求項1
【補正方法】変更
【補正内容】
【請求項1】
式

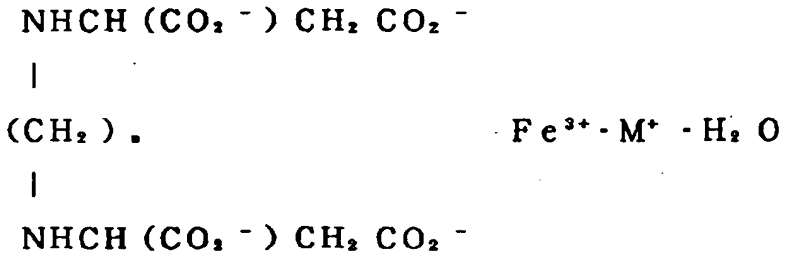


$$\begin{array}{l} NHCH\,(CO_2{}^-)\,CH_2\,CO_2{}^- \\ \quad | \\ (CH_2)_n \qquad\qquad\qquad\qquad Fe^{3+}\cdot M^+\cdot H_2O \\ \quad | \\ NHCH\,(CO_2{}^-)\,CH_2\,CO_2{}^- \end{array}$$

（M^+ は K^+，Na^+ または $NH_4{}^+$ を表し、nは2～3を表す。）

で示されるアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩。
【手続補正2】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００４
【補正方法】変更
【補正内容】
【０００４】
【課題を解決するための手段】　すなわち、本発明の一つは、

式



$$\begin{array}{ll} NHCH(CO_2^-)CH_2CO_2^- & \\ | & \\ (CH_2)_n & Fe^{3+}\cdot M^+\cdot H_2O \\ | & \\ NHCH(CO_2^-)CH_2CO_2^- & \end{array}$$

（M^+ はK^+，Na^+ またはNH_4^+ を表し、nは2～3を表す。）

で示されるアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

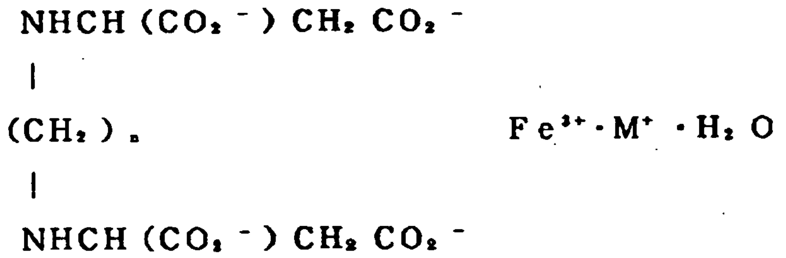
【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】　以下、詳細に本発明を説明する。本発明のアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩は下記式で示される構造を有する。式中、M^+ はナトリウム、カリウムまたはアンモニウムのいずれかのイオンを表し、これらの塩を形成している事を示す。また、窒素原子をつなぐアルキル基の長さは、2～3個のメチレンからなる事を示す。また、本化合物は、一分子の結晶水を有する。

式



$$\begin{array}{ll} NHCH(CO_2^-)CH_2CO_2^- & \\ | & \\ (CH_2)_n & Fe^{3+}\cdot M^+\cdot H_2O \\ | & \\ NHCH(CO_2^-)CH_2CO_2^- & \end{array}$$

（M^+ はK^+，Na^+ またはNH_4^+ を表し、nは2～3を表す。）

【手続補正書】

【提出日】平成6年4月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】　本発明においては、反応終了後、反応液のPH値を4．0～6．5、好ましくは5．5～6．2の範囲に調整する。これによって反応液中に副生する副生物濃度が増加し、反応液からの目的とする生成物結晶の晶析を容易にすることができる。この反応液はその液量が反応に使用したアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸の3～5倍重量となるまで濃縮し、冷却する。析出したアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩の結晶は遠心分離機等によって母液と分離したのち、水洗して結晶に付着している副生物を洗浄し、乾燥することにより、目的生成物を得ることができる。かくして得られたアルキレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯塩は、380～415の分子量を有し、微生物で分解することができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【実施例】以下に実施例を挙げて説明する

実施例　1

攪拌機、温度計および原料投入口を有する1リットル円筒形フラスコに1，3－プロパンジアミンジコハク酸（PDDS）153．0g、水390．0gおよび15%アンモニア水227．1gを仕込み、室温で攪拌混合し溶解した。次に硫酸第一鉄・7水和物（純度99．5%）132．7gを加えて加温溶解した後、常温まで冷

却し安水でｐＨ値を７．０に調整した。この反応液に室温で、攪拌下約６０分を要して過硫酸アンモニウム５７．０５ｇ（０．２５ｍｏｌ）を添加し酸化反応を終了した。その後、硫酸でＰＨ６．０に調整したのち減圧して反応液量が６５０ｇになるまで濃縮した。次いで液温を２０°Ｃまで冷却して第二鉄錯体アンモニウム塩を析出させた。析出した結晶を遠心分離機で分離し、少量の水で洗浄したのち温度４０°Ｃで３時間３０分乾燥した。得られた１，３－プロパンジアミンジコハク酸第二鉄錯体アンモニウム塩は黄色の結晶性粉末で、その収量は１５３．５ｇ、収率８１．９％（硫酸第一鉄に対して）であった。また、この結晶の元素分析値、赤外線吸収スペクトル並びにアンモニア量の測定の結果を下記に示す。

１．元素分析値（％）

	Ｃ	Ｎ	Ｈ	Ｆｅ
測定値	３３．００７	１０．７００	５．０９５	１４．１０
計算値	３３．５２１	１０．６６１	５．１１５	１４．１６

２．赤外線吸収スペクトル　　図１

図１の１６００～１７００ｃｍ$^{-1}$、３２００ｃｍ$^{-1}$および３５００ｃｍ$^{-1}$付近のスペクトルは、それぞれカルボニル由来、アンモニア由来および水由来の吸収を示す。

３．アンモニア量及びキレート剤量

４．３７％（理論値４．３２％）（ＪＩＳ　Ｋ８９６０　ケルダール蒸留法）

７６．０％（理論値７６．６％）（Ｚｎ－ＸＯによるキレート滴定）

これら元素分析値、赤外線吸収スペクトルおよびアンモニア量測定の結果は、ＰＤＤＳ鉄アンモニウム塩一水和物の組成式$C_{11}H_{20}N_3O_9Fe$より得られる理論値に分析誤差の範囲の中で一致しており、得られた化合物が本件化合物であることを確認した。また、本化合物の１０％水溶液は、ＰＨ５．１を示した。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１５

【補正方法】変更

【補正内容】

【００１５】実施例　２

攪拌機、空気吹き込みボールフィルター、温度計および原料投入口を有する１リットル円筒形フラスコに１，３－プロパンジアミンジコハク酸１５３．０ｇ、水３９０．０ｇおよび５０％ＮａＯＨ水溶液６０．０ｇを仕込み、室温で攪拌混合し溶解した。次に鉄粉（純度９９．５％）２５．８ｇを加えた後、この溶液に空気を室温にて吹き込みながら鉄粉を酸化可溶化した。未反応の鉄粉を沪別し沪液のＰＨを６．０に調整し、減圧して反応液量が７５０ｇになるまで濃縮した。次いで、液温を２０°Ｃまで冷却して第二鉄錯体ナトリウム塩を析出させた。析出した結晶を遠心分離機で分離し、少量の水で洗浄した後温度４０°Ｃで３時間３０分乾燥した。得られた１，３－プロパンジアミンジコハク酸第二鉄錯体ナトリウム塩は黄色の結晶性粉末で、その収量は１３０．８ｇ、収率７１．２％（鉄粉に対して）であった。また、この結晶の元素分析値並びに赤外線吸収スペクトル並びにナトリウム量の測定の結果を下記に示す。

１．元素分析値（％）

	Ｃ	Ｎ	Ｈ	Ｆｅ
測定値	３３．１２８	６．９７１	３．９１１	１３．８０
計算値	３３．１０４	７．０１９	４．０４１	１３．９９

２．赤外線吸収スペクトル　　図２

図２の１６００～１７００ｃｍ$^{-1}$および３５００ｃｍ$^{-1}$付近のスペクトルは、それぞれカルボニル由来および水由来の吸収を示す。

３．ナトリウム量及びキレート剤量

５．８％（理論値５．７６％）（原子吸光分析）

７５．２％（理論値７５．７％）（Ｚｎ－ＸＯによるキレート滴定）

これら元素分析値、赤外線吸収スペクトルおよびナトリウム量測定の結果は、ＰＤＤＳ鉄ナトリウム塩一水和物の組成式$C_{11}H_{16}N_2O_9FeNa$より得られる理論値に分析誤差の範囲の中で一致しており、得られた化合物が本件化合物であることを確認した。また、本化合物の１０％水溶液は、ＰＨ５．５を示した。

【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１６

【補正方法】変更

【補正内容】

【００１６】実施例　３

攪拌機、温度計、空気吹き込みボールフィルターおよび原料投入口を有する１リットル円筒形フラスコにエチレ

ンジアミン－N，N’－ジコハク酸（EDDS）146．0g、水370．0gおよび15%アンモニア水227．1gを仕込み、室温で撹拌混合し溶解した。次に硫酸第一鉄・7水和物（純度99．5%）132．7gを加えて加温溶解した後、常温まで冷却し安水でpH値を7．0に調整した。この反応液に40℃で、空気を7リットル／分の割合で吹き込みながら約20時間酸化反応を行った。その後、硫酸でPH6．0に調整し減圧して反応液量が560gになるまで濃縮した。次いで、液温を20°Cまで冷却して第二鉄錯体アンモニウム塩を析出させた。析出した結晶を遠心分離機で分離し、少量の水で洗浄した後温度40°Cで3時間30分乾燥した。得られたエチレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯体アンモニウム塩は黄色の結晶性粉末で、その収量は138．4g、収率76．6%（硫酸第一鉄に対して）であった。また、この結晶の元素分析値、赤外線吸収スペクトル並びにアンモニア量の測定の結果を下記に示す。

1．元素分析値（％）

	C	N	H	Fe
測定値	31．601	11．041	4．802	14．50
計算値	31．597	11．054	4．773	14．69

2．赤外線吸収スペクトル　　図3

図3の1600～1700cm^{-1}および3500cm^{-1}付近のスペクトルは、それぞれカルボニル由来および水由来の吸収を示す。

3．アンモニア量及びキレート剤量

4．50%（理論値4．47%）（JIS K8960 ケルダール蒸留法）

75．6%（理論値75．83%）（Zn－XOによるキレート滴定）

これら元素分析値、赤外線吸収スペクトルおよびアンモニア量測定の結果は、EDDS鉄アンモニウム塩一水和物の組成式$C_{10}H_{18}N_3O_9Fe$より得られる理論値に分析誤差の範囲の中で一致しており、得られた化合物が本件化合物であることを確認した。また、本化合物の10%水溶液は、PH4．7を示した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】実施例 4

撹拌機、温度計および原料投入口を有する1リットル円筒形フラスコにエチレンジアミン－N，N’－ジコハク酸160．6gおよび水370．0g仕込み、撹拌氷零下NaOH水溶液176．0gを滴下溶解した。この液に、塩化第二鉄四水和物99．4gを水200gに溶解したものを撹拌氷零下滴下し、その後、二時間室温で撹拌、反応を行った。反応終了後、この液を6N塩酸でPH6．0に調整したのち液量が650gになるまで濃縮した。次いで、液温を15°Cまで冷却一昼夜静置して結晶を析出させた。析出した結晶を遠心分離機で分離し、少量の水で洗浄した後温度40°Cで3時間30分乾燥した。得られたエチレンジアミン－N，N’－ジコハク酸第二鉄錯体ナトリウム塩は黄色の結晶性粉末で、その収量は78．3g、収率38．4%（塩化第二鉄に対して）であった。また、この結晶の元素分析値並びに赤外線吸収スペクトル並びにナトリウム量の測定の結果を下記に示す。

1．元素分析値（％）

	C	N	H	Fe
測定値	31．301	7．223	3．700	14．60
計算値	31．191	7．275	3．664	14．50

2．赤外線吸収スペクトル　　図4

図4の1600～1700cm^{-1}および3500cm^{-1}付近のスペクトルは、それぞれカルボニル由来および水由来の吸収を示す。

3．ナトリウム量及びキレート剤量

6．12%（理論値5．97%）（原子吸光分析）

75．2%（理論値75．7%）（Zn－XOによるキレート滴定）

これら元素分析値、赤外線吸収スペクトルおよびナトリウム量の測定結果は、EDDS鉄ナトリウム塩一水和物の組成式$C_{10}H_{14}N_2O_9FeNa$より得られる理論値に分析誤差の範囲の中で一致しており、得られた化合物が本件化合物であることを確認した。また、本化合物の10%水溶液は、PH4．9を示した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【発明の効果】本発明の化合物は、従来生分解性があると言われているニトリロ酢酸（ＮＴＡ）よりもキレート力が強く（キレート定数；１９～２１）、且つ微生物による分解能も高い。したがって、本発明の化合物はカラー写真焼付の酸化剤等として使用することができ、また環境保護の立場からはキレート化合物の蓄積の恐れが無く好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者　遠藤　隆一
神奈川県横浜市大黒町10番１号　日東化学
工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-002745**
(43)Date of publication of application : **06.01.1995**

(51)Int.Cl. C07C229/76
C07C227/18

(21)Application number : **05-054600**
(22)Date of filing : **22.02.1993**
(71)Applicant : **NITTO CHEM IND CO LTD**
(72)Inventor : **SATO TAKASHIO**
SUGAWARA TOSHIMITSU
SAKAI HARUO
ENDO RYUICHI

(54) ALKYLENEDIAMINE-N,N'-DISUCCINIC ACID IRON(III) COMPLEX SALT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain a new iron chelate compound excellent in biodegradability, useful as an oxidizing agent for printing of color photograph, etc.
CONSTITUTION: An alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid iron(III) complex salt of formula (M+ is K+, Na+ or NH4+; n is 2-3), e.g. 1,3-propanediaminedisuccinic acid iron(III) complex ammonium salt. That compound is obtained by reacting (2-3C)alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid with ammonia or an alkali metal hydroxide and iron(II) salt in an aqueous medium and oxidizing the obtained iron(II) ammonium salt or alkali metal salt of an alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid. The iron(II) can be replaced by iron(III) in this process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

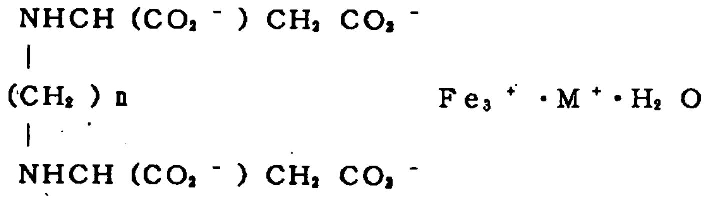
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *
JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]



$$\begin{array}{ll} NHCH\ (CO_2^-)\ CH_2\ CO_2^- & \\ | & \\ (CH_2)\ n & Fe_3^+ \cdot M^+ \cdot H_2O \\ | & \\ NHCH\ (CO_2^-)\ CH_2\ CO_2^- & \end{array}$$

[Claim 1] Formula

(M+ expresses K+, Na+, or NH4+, and n expresses 2-3.) The second iron complex salt of alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid shown.
[Claim 2] The manufacture approach of alkylene diamine-N according to claim 1 characterized by making the first iron ammonium salt of - disuccinic acid, or an alkali-metal salt generate, and subsequently oxidizing this, and the alkylene diamine-N [of carbon numbers 2-3], alkylene diamine-N [which reacts and corresponds N'-disuccinic acid in [A] ammonia or an alkali-metal hydroxide and [B] ferrous salt, and an aquosity medium], and second iron complex salt of N'N'-disuccinic acid.
[Claim 3] alkylene diamine-N of carbon numbers 2-3, and N' -- alkylene diamine-N according to claim 1 and N' which are characterized by mixing - disuccinic acid with [A] ammonia or an alkali-metal hydroxide, and [B] metal iron in an aquosity medium, and subsequently oxidizing this -- the manufacture approach [claim 4] of the second iron complex salt of - disuccinic acid The manufacture approach of alkylene diamine-N according to claim 1 characterized by making - disuccinic acid react in [A] ammonia or an alkali-metal hydroxide and [B] ferric salt, and an aquosity medium, and the alkylene diamine-N [of carbon numbers 2-3], and second iron complex salt of N'N'-disuccinic acid.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the new alkylene diamine-N and second iron complex salt of N'-disuccinic acid which can be used as a photographic-processing agent, and its manufacture approach.

[0002]

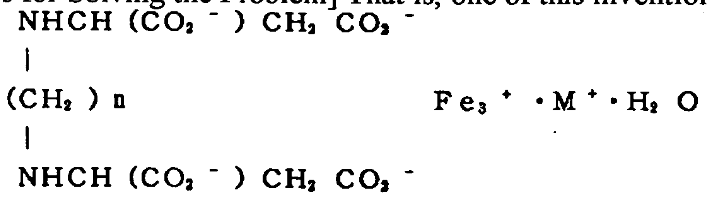
[Description of the Prior Art] From the former, it is known that iron chelate compounds, such as the second iron complex salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), the second iron complex salt of a diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA), and the second iron complex salt of a propanediamine tetraacetic acid (PDTA), will be used as an oxidizer in the case of color photography baking, and it is reported by recently that beta-alanine-N and N' -2 acetic acid and its analogue are also used (JP,03-186841,A). However, although the iron chelate compound currently used conventionally has the outstanding engine performance, since it was a compound with which decomposition by the microorganism cannot take place easily, there was a problem in the use from the position of environmental protection. Moreover, it is the chelate compound of extent same although beta-alanine-N and N' -2 acetic acid and its analogue have biodegradability as the nitrilotriacetic acid (NTA) said for the chelate force to be weak and to carry out biodegradation conventionally.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the new iron chelate compound which can be used as an oxidizer in the case of color photography baking etc., and its manufacturing method while it is excellent in the biodegradability in consideration of environmental protection.

[0004]

[Means for Solving the Problem] That is, one of this inventions is a formula.



$$\begin{array}{ll} NHCH\,(CO_2{}^-)\,CH_2\,CO_2{}^- & \\ | & \\ (CH_2)\,n & Fe_3{}^+\cdot M^+\cdot H_2O \\ | & \\ NHCH\,(CO_2{}^-)\,CH_2\,CO_2{}^- & \end{array}$$

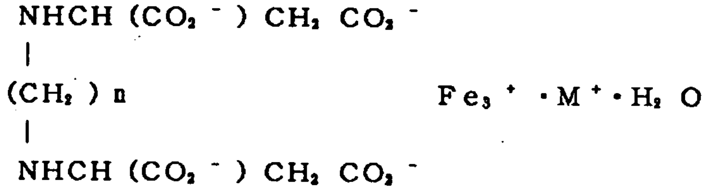
(-- M+ expresses K+, Na+, or NH4+, and n expresses 2-3.) -- it is related with the second iron complex salt of alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid shown.

[0005] Other one of this inventions Alkylene diamine-N which reacts and corresponds - disuccinic acid in [A] ammonia or an alkali-metal hydroxide and [B] ferrous salt, and an aquosity medium, the first iron ammonium salt of alkylene diamine-N and N'N'-disuccinic acid, or the alkali-metal salt of carbon numbers 2-3 is made to generate. Subsequently, it is related with the manufacture approach of the according to claim 1 alkylene diamine-N and second iron complex salt of N'-disuccinic acid characterized by oxidizing this.

[0006] Other one of this inventions is related with the manufacture approach of alkylene diamine-N according to claim 1 characterized by mixing - disuccinic acid with [A] ammonia or an alkali-metal hydroxide, and [B] metal iron in an aquosity medium, and subsequently oxidizing this, and the alkylene diamine-N [of carbon numbers 2-3], and second iron complex salt of N'N'-disuccinic acid.

[0007] Other one of this inventions is related with the manufacture approach of alkylene diamine-N according to claim 1 characterized by making - disuccinic acid react in [A] ammonia or an alkali-metal hydroxide and [B] ferric salt, and an aquosity medium, and the alkylene diamine-N [of carbon numbers 2-3], and second iron complex salt of N'N'-disuccinic acid.

[0008] Hereafter, this invention is explained to a detail. The alkylene diamine-N [of this invention] and second iron complex salt of N'-disuccinic acid has the structure shown by the following formula. It is shown among a formula that M+ expresses the ion of either sodium, a potassium or ammonium, and forms these salts. Moreover, it is shown that the die length of the alkyl group which connects a nitrogen atom consists of 2-3 methylene. Moreover, this compound has the water of crystallization of a monad.



$$\begin{array}{lcl} NHCH\ (CO_2^-)\ CH_2\ CO_2^- & & \\ | & & \\ (CH_2)\ n & & Fe_3^+ \cdot M^+ \cdot H_2O \\ | & & \\ NHCH\ (CO_2^-)\ CH_2\ CO_2^- & & \end{array}$$

Formula

(M+ expresses K+, Na+, or NH4+, and n expresses 2-3.)

[0009] The compound of this invention can be manufactured as follows. First, alkylene diamine-N which ammonia or an alkali-metal hydroxide, and ferrous salt are made to react to - disuccinic acid, and corresponds to it, the first iron ammonium salt of alkylene diamine-N and N'N'-disuccinic acid, or the alkali-metal salt of carbon numbers 2-3 is manufactured. This reaction is preferably performed in 25-35 degrees C the temperature of 5-45 degrees C in an aquosity medium. What is necessary is just to choose preferably the 1-6Eq of the amount of ammonia or the alkali-metal hydroxide used suitably in 1.5-4.5Eq to alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid. Moreover, what is necessary is just to choose preferably the 0.5-1.5Eq of the amount of the ferrous salt used suitably in 0.8-1Eq to alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid.

[0010] The alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid used for this reaction is compoundable by the well-known approach. For example, it is compoundable by making a maleic acid or a maleic anhydride, and an alkali-metal hydroxide act on ethylenediamine or propylenediamine, and carrying out a pyrogenetic reaction to it (Zhurnal Obshchei Khimii 49(3)659-663). A ferrous sulfate, ferrous chloride, etc. are used as ferrous salt. It is good to use a ferrous sulfate from a desirable corrosive problem. As an alkali-metal hydroxide, that of **** for hydroxides, such as sodium and a potassium, is good.

[0011] Subsequently, the obtained first iron ammonium salt of alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid or the alkali-metal salt is made into the ferric salt which oxidizes and corresponds. This oxidation reaction can be performed by making oxidizers, such as molecular oxygen and a peroxide, act on this, using said first iron complex salt generation water solution as it is. As molecular oxygen, although air, oxygen enriched air, oxygen, etc. are mentioned, from the standpoint of economical efficiency, air is fond and is usually used. About 10 to 30 times of the amount of theory of the amount of the air used are optimum dose to said ferrous salt. As a peroxide, the ammonium of persulfuric acid, sodium, a potassium, etc. are good to use persulfate, and should just choose preferably the 0.9-2.0Eq of the amount used suitably in 1.0-1.5Eq to said first iron complex salt. Moreover, although PH of reaction mixture can perform this oxidation reaction to an alkali side in PH field of arbitration from an acidity side, it is good PHs 5-10 and to carry out in the range of PHs 6-8 preferably. It is good to use a sulfuric acid as a PH regulator. Temperature is preferably good to carry [10-90-degree C] out in 20-50 degrees C.

[0012] Moreover, the compound of this invention can be manufactured even if it uses metal iron or ferric salt instead of ferrous salt in said reaction. When using metal iron, the alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid, the ammonia, or the alkali-metal hydroxide of carbon numbers 2-3 is mixed in an aquosity medium, and metal iron is further added to this. In this case, the iron component is distributed mainly in liquid. Subsequently, the second iron complex salt of alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid is manufactured by making oxidizing agents, such as molecular oxygen and a peroxide, act on this solution, and carrying out the oxidization dissolution of the iron component. moreover, the thing made for the alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid, the ammonia or the alkali-metal hydroxide, and ferric salt of carbon numbers 2-3 to react in an aquosity medium when using ferric salt -- alkylene diamine-N and N' -- the second iron complex salt of - disuccinic acid is manufactured. Within the limits of above-mentioned, reaction conditions, such as the amount of ammonia or an alkali-metal hydroxide, metal iron, and the ferric salt used, reaction temperature, PH, and oxidation, can be chosen suitably, and can be performed.

[0013] this invention -- setting -- PH value of after reaction termination and reaction mixture -- 4.0-6.5 -- it adjusts to the range of 5.5-6.2 preferably. By this, the by-product concentration which carries out a byproduction into reaction mixture increases, and crystallization of the product crystal made into the purpose from reaction mixture can be made easy. This reaction mixture is condensed until that volume turns into three to 5 time weight of alkylene diamine-N used for the reaction, and N'-disuccinic acid, and it is cooled. After a centrifugal separator etc. separates with a mother liquor, the crystal of the depositing second iron complex salt of alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid can wash the by-product which rinsed and has adhered to the crystal, and can obtain the purpose product by drying. The second iron complex salt of alkylene diamine-N and N'-disuccinic acid obtained in this way has the molecular weight of 380-400, and can decompose it by the microorganism.

[0014]

[Example] Example which gives and explains an example below 1, 153.0g (PDDS) of 3-pro pansy AMINJI succinic acids, 390.0g of water, and 227.1g of 15% aqueous ammonia were taught to the 1l. cylindrical shape flask which has one agitator, a thermometer, and raw material input port, and at the room temperature, churning mixing was carried out and it dissolved. 132.7g (99.5% of purity) of next, a ferrous sulfate and 7 hydrates -- adding -- warming -- after dissolving, it cooled to ordinary temperature and the pH value was adjusted to 7.0 by ammoniacal liquor. At the room temperature, to this reaction mixture, bottom about 60 minutes of churning were required, 57.05g (0.25 mols) of ammonium persulfates was added, and oxidation reaction was ended to it. Then, it condensed until it decompressed after the sulfuric acid adjusted to PH6.0, and reaction volume was set to 650g. Subsequently, solution temperature was cooled to 20-degreeC and the second iron complex ammonium salt was deposited. The centrifugal separator separated the depositing crystal, and after little water washed, it dried at the temperature C of 40 degrees for 3 hours and 30 minutes. The obtained second iron complex ammonium salt of 1 and 3-pro pansy AMINJI succinic acid was yellow crystalline powder, and the yield was 153.5g and 81.9% (as opposed to a ferrous sulfate) of

yield. Moreover, the result of measurement of the amount of ammonia is shown in the elemental-analysis value of this crystal, and an infrared-absorption-spectrum list below.
1. Elemental-Analysis Value (%)
C N H Fe Measured value 33.007 10.700 5.095 14.10 Calculated value 33.521 10.661 5.115 14.162. infrared absorption spectrum The spectrum of 1600-1700cm-1, 3200cm-1, and 3500cm-1 near [drawing 1 drawing 1] shows absorption of the carbonyl origin, the ammonia origin, and the water origin, respectively.
3. 4.37% (4.32% of Theoretical Values) (JIS K8960 KERUDA-RU Distillation) of Amounts of Ammonia
76.0% (76.6% of theoretical values) (chelatometry by Zn-XO)
The result of these elemental-analyses value, an infrared absorption spectrum, and the amount measurement of ammonia was in agreement with the theoretical value obtained from empirical formula C11H20N3 O9 Fe of PDDS iron ammonium salt monohydrate in the range of an analytical error, and it checked that the obtained compound was this compound. Moreover, 10% water solution of this compound showed PH5.1.
[0015] Example It is 1 and 3 to the 1l. cylindrical shape flask which has two agitators, an air entrainment ball filter, a thermometer, and raw material input port. - 153.0g of propanediamine disuccinic acid, 390.0g of water, and 60.0g of 50%NaOH water solutions were prepared, and at the room temperature, churning mixing was carried out and it dissolved. Next, after adding 25.8g (99.5% of purity) of iron powder, oxidation solubilization of the iron powder was carried out, blowing air into this solution at a room temperature. It condensed until it carried out unreacted iron powder the ** exception, and adjusted PH of filtrate to 6.0, it decompressed it and reaction volume was set to 750g. Subsequently, solution temperature was cooled to 20-degreeC and the second iron complex sodium salt was deposited. The centrifugal separator separated the depositing crystal, and after little water washed, it dried at the temperature C of 40 degrees for 3 hours and 30 minutes. The obtained second iron complex sodium salt of 1 and 3-pro pansy AMINJI succinic acid was yellow crystalline powder, and the yield was 130.8g and 71.2% (as opposed to iron powder) of yield. Moreover, the result of measurement of the amount of sodium is shown in the elemental-analysis value list of this crystal below at an infrared-absorption-spectrum list.
1. Elemental-Analysis Value (%)
C N H Fe Measured value 33.128 6.971 3.911 13.80 Calculated value 33.104 7.019 4.041 13.992. infrared absorption spectrum The spectrum of 1600-1700cm-1 and 3500cm-1 near [drawing 2 drawing 2] shows absorption of the carbonyl origin and the water origin, respectively.
3. 5.8% (5.76% of Theoretical Values) (Atomic Absorption Analysis) of Amounts of Sodium
75.2% (75.7% of theoretical values) (chelatometry by Zn-XO)
The result of these elemental-analyses value, an infrared absorption spectrum, and the amount measurement of ammonia was in agreement with the theoretical value obtained from empirical formula C11H16N2 O9 FeNa of PDDS iron sodium salt monohydrate in the range of an analytical error, and it checked that the obtained compound was this compound. Moreover, 10% water solution of this compound showed PH5.5.
[0016] Example 146.0g (EDDS) of ethylenediamine-N and N'-disuccinic acid, 370.0g of water, and 227.1g of 15% aqueous ammonia were taught to the 1l. cylindrical shape flask which has three agitators, a thermometer, an air entrainment ball filter, and raw material input port, and at the room temperature, churning mixing was carried out and it dissolved. 132.7g (99.5% of purity) of next, a ferrous sulfate and 7 hydrates -- adding -- warming -- after dissolving, it cooled to ordinary temperature and the pH value was adjusted to 7.0 by ammoniacal liquor. At 40 degrees C, oxidation

reaction was performed to this reaction mixture for about 20 hours, blowing air at 7l. a rate for /. Then, it condensed until it adjusted to PH6.0, it decompressed with the sulfuric acid and reaction volume was set to 560g. Subsequently, solution temperature was cooled to 20-degreeC and the second iron complex ammonium salt was deposited. The centrifugal separator separated the depositing crystal, and after little water washed, it dried at the temperature C of 40 degrees for 3 hours and 30 minutes. The obtained second iron complex ammonium salt of ethylenediamine-N and N'-disuccinic acid was yellow crystalline powder, and the yield was 138.4g and 76.6% (as opposed to a ferrous sulfate) of yield. Moreover, the result of measurement of the amount of ammonia is shown in the elemental-analysis value of this crystal, and an infrared-absorption-spectrum list below.

1. Elemental-Analysis Value (%)

C N H Fe Measured value 31.601 11.041 4.802 14.50 Calculated value 31.597 11.054 4.773 14.692. infrared absorption spectrum The spectrum of 1600-1700cm-1 and 3500cm-1 near [drawing 3 drawing 3] shows absorption of the carbonyl origin and the water origin, respectively.

3. 4.50% (4.47% of Theoretical Values) (JIS K8960 KERUDA-RU Distillation) of Amounts of Ammonia

75.6% (75.83% of theoretical values) (chelatometry by Zn-XO)

The result of these elemental-analyses value, an infrared absorption spectrum, and the amount measurement of ammonia was in agreement with the theoretical value obtained from empirical formula C10H18N3 O9 Fe of EDDS iron ammonium salt monohydrate in the range of an analytical error, and it checked that the obtained compound was this compound. Moreover, 10% water solution of this compound showed PH4.7.

[0017] Example It taught the 1l. cylindrical shape flask which has four agitators, a thermometer, and raw material input port 160.6g of ethylenediamine-N and N'-disuccinic acid, and 370.0g of water, and the dropping dissolution of the 176.0g of the stirring ice freezing point NaOH water solutions was carried out. Stirring ice freezing point dropping of what dissolved 99.4g of ferric-chloride 4 hydrates in 200g of water was carried out, and stirring and a reaction were performed in this liquid at the room temperature after that for 2 hours. It condensed after reaction termination until volume was set to 650g, after 6-N hydrochloric acid adjusted this liquid to PH6.0: subsequently, solution temperature -- up to 15-degreeC -- cooling -- it put one whole day and night, and the crystal was deposited. The centrifugal separator separated the depositing crystal, and after little water washed, it dried at the temperature C of 40 degrees for 3 hours and 30 minutes. The obtained second iron complex sodium salt of ethylenediamine-N and N'-disuccinic acid was yellow crystalline powder, and the yield was 78.3g and 38.4% (as opposed to a ferric chloride) of yield. Moreover, the result of measurement of the amount of sodium is shown in the elemental-analysis value list of this crystal below at an infrared-absorption-spectrum list.

1. Elemental-Analysis Value (%)

C N H Fe Measured value 31.301 7.223 3.700 14.60 Calculated value 31.191 7.275 3.664 14.502. infrared absorption spectrum The spectrum of 1600-1700cm-1 and 3500cm-1 near [drawing 4 drawing 4] shows absorption of the carbonyl origin and the water origin, respectively.

3. 6.12% (5.97% of Theoretical Values) (Atomic Absorption Analysis) of Amounts of Sodium

75.2% (75.7% of theoretical values) (chelatometry by Zn-XO)

The measurement result of these elemental-analyses value, an infrared absorption spectrum, and the amount of sodium was in agreement with the theoretical value obtained from empirical formula C10H14N2 O9 FeNa of EDDS iron sodium salt monohydrate in the range of an analytical error, and it checked that the obtained compound was this compound. Moreover, 10% water solution of this compound showed PH4.9.

[0018] Example 1 obtained in the five examples 1, second iron complex ammonium salt (PDDS-Fe salt) of 3-pro pansy AMINJI succinic acid 8mmol, and the liquid which contains CaCl2 8mmol, KH2 PO4 0.25g, and 2.5g of meat extracts as a nutrient were diluted to 10l. with water. Continuation feed was carried out to the activated sludge process equipment (MLSS:2500-3000ppm, temperature: 20 degrees C) in the day in 10l. /, maintaining this liquid at the range of PHs 7.0-7.2. Active sludge used the sludge of the Kawasaki sewage treatment plant. Liquid chromatography (HPLC) analysis and TOC analysis of processing liquid were performed. Moreover, activated sludge treatment was performed by the approach with the same said of the second iron complex ammonium salt (EDDS-Fe salt) of ethylenediamine-N and N'-disuccinic acid obtained in the example 3. These results are shown below. The cracking severity of a specimen material was shown in the HPLC value, and the TOC value of treated water was shown in TOC, respectively. In addition, the result which carried out activated sludge treatment according to the above about the chelate compound (an EDTA-Fe salt, NTA-Fe salt) conventionally well-known for a comparison was also shown. The TOC values of the liquid before processing were PDDS-Fe=140ppm, EDDS-Fe=100ppm, EDTA-Fe=100ppm, and NTA-Fe=90ppm.

Five days after Ten days after 20 days after Chelate compound HPLC TOC HPLC TOC HPLC TOC (salt) (%) (ppm) (%) (ppm) (%) (ppm)

PDDS-Fe 50 65[0019] 25 90 50 80 75 70 EDDS-Fe 20 95 40 80 70 75 EDTA-Fe 10 95 10 95 10 95 NTA-Fe 25 70 30 75

[Effect of the Invention] The resolution by the microorganism also has strongly (chelate constant; 19-21) the high NITORIRO acetic-acid (NTA) chelate force said for the compound of this invention to have biodegradability conventionally. Therefore, the compound of this invention can be used as an oxidizer of color photography ****** etc., and is [no fear of are recording of a chelate compound] and is desirable from the position of environmental protection.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-002745**
(43)Date of publication of application : **06.01.1995**

(51)Int.Cl. C07C229/76
C07C227/18

(21)Application number : **05-054600**
(22)Date of filing : **22.02.1993**

(71)Applicant : **NITTO CHEM IND CO LTD**
(72)Inventor : **SATO TAKASHIO**
SUGAWARA TOSHIMITSU

SAKAI HARUO
ENDO RYUICHI

(54) ALKYLENEDIAMINE-N,N'-DISUCCINIC ACID IRON(III) COMPLEX SALT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain a new iron chelate compound excellent in biodegradability, useful as an oxidizing agent for printing of color photograph, etc.
CONSTITUTION: An alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid iron(III) complex salt of formula (M+ is K+, Na+ or NH4+; n is 2-3), e.g. 1,3-propanediaminedisuccinic acid iron(III) complex ammonium salt. That compound is obtained by reacting (2-3C)alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid with ammonia or an alkali metal hydroxide and iron(II) salt in an aqueous medium and oxidizing the obtained iron(II) ammonium salt or alkali metal salt of an alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid. The iron(II) can be replaced by iron(III) in this process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PAT-NO: JP407002745A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 07002745 A**

TITLE: ALKYLENEDIAMINE-N,N'-DISUCCINIC ACID IRON(III) COMPLEX
SALT AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: January 6, 1995

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
SATO, TAKASHIO
SUGAWARA, TOSHIMITSU
SAKAI, HARUO
ENDO, RYUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NITTO CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP05054600

APPL-DATE: February 22, 1993

INT-CL (IPC): C07C229/76, C07C227/18

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a new iron chelate compound excellent in biodegradability, useful as an oxidizing agent for printing of color photograph, etc.

CONSTITUTION: An alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid iron(III) complex salt
of formula (M<SP>+</SP> is K<SP>+</SP>, Na<SP>+</SP> or NH<SB>4</SB><SP>+</SP>;
n is 2-3), e.g. 1,3-propanediaminedisuccinic acid iron(III) complex ammonium
salt. That compound is obtained by reacting
(2-3C)alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid with ammonia or an alkali metal
hydroxide and iron(II) salt in an aqueous medium and oxidizing the obtained

iron(II) ammonium salt or alkali metal salt of an alkylenediamine-N,N'-disuccinic acid. The iron(II) can be replaced by iron(III) in this process.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1995-077984

DERWENT-WEEK: 199511

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New alkylene diamine-N,N'-ferric succinate complex salt - obtd. by reacting alkylene-di:amine N-N'-di:succinic acid with ammonia or alkali metal hydroxide and ferrous salt in aq. medium, oxidising

PATENT-ASSIGNEE: NITTO CHEM IND CO LTD[NITT]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0054600 (February 22, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07002745 A	January 6, 1995	N/A	013	C07C 229/76

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07002745A	N/A	1993JP-0054600	February 22, 1993

INT-CL (IPC): C07C227/18, C07C229/76

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07002745A

BASIC-ABSTRACT:

Alkylenediamine-N,N'-ferric succinate of formula (I) is new (where M+ = K+, Na+ or NH4+; n = 2-3).

Also claimed is prepn. of (I) which comprises reacting alkylenediamine N,N'-disuccinic acid of 2-3C (II) with (a) ammonia or alkali metal hydroxide and (b) ferrous salt, in an aq. medium, to give ammonium salt or alkali metal salt of alkylenediamine-N,N'-ferrous succinate, and oxidising it.

Also claimed is prepn. of (I) by mixing (II) with (a) ammonia or alkali metal hydroxide and (b) metal iron in an aq. medium, and oxidising it.

Also claimed is the prepn. of (I) by reacting (II) with (a) ammonia or alkali metal hydroxide and (b) ferric salt in aq. medium.

USE/ADVANTAGE - Used as an oxidant for printing colour pictures. (I) has high chelate effect (chelate constant: 19-21) and has high decomposition property by microbes.

In an example, 1,3-propanediamine disuccinic acid (153.0g), water (39.0g) and 15% aq. ammonia (227.1g) were stirred at room temp. Ferrous sulphide, 7 hydrates (132.7g) was added to it and were dissolved with heat. After cooling to room temp., the pH value was adjusted to 7.0. Ammonium persulphate (57.05g) was added dropwise to it over 60 mins. and oxidn. reaction was closed.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NEW ALKYLENE N N FERRIC SUCCINATE COMPLEX SALT OBTAIN REACT ALKYLENE DI AMINE N N DI SUCCINIC ACID AMMONIA ALKALI METAL HYDROXIDE FERROUS SALT AQUEOUS MEDIUM OXIDATION

DERWENT-CLASS: E12 G05

CPI-CODES: E05-L02A; G02-A04A;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code A111 A119 A426 A960 C500 C710 H1 H102 H182 J0 J014 J1 J173 M280 M312 M313 M321 M322 M323 M332 M342 M349 M381 M383 M391 M392 M412 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M710 M720 M903 M904 Q332 Q338 Q504 R023 Markush Compounds 199511-C1301-N 199511-C1301-P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1713S ; 1935S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-035047